

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Process of catalytic cracking of high-nitrogen raw oil

Patent number: CN1088246
Publication date: 1994-06-22
Inventor: WENYUAN SHI (CN); RUICHI ZHANG (CN); ZHANJIE ZHAO (CN)
Applicant: PETROCHEMICAL RESEARCH INST CH (CN)
Classification:
- international: C10G11/00
- european:
Application number: CN19920114045 19921217
Priority number(s): CN19920114045 19921217

Abstract of CN1088246

In this invention, two kinds of crude oils are injected into different positions of same reactor respectively, i.e. fine quality crude oil is injected into the bottom of reactor, and is contacted with fresh regenerated catalyst; crude oil with high nitrogen content is injected into a certain position of reactor, and is contacted with coke deposited catalyst after cracking of fine quality crude oil. Thus, poisoning of catalyst by nitride in crude oil with high nitrogen content is reduced. By this invention, total conversion and required product yield may be increased, and quality of product is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92114045.2

[51]Int.Cl³

C10G 11/00

[43]公开日 1994 年 6 月 22 日

[22]申请日 92.12.17

[71]申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

地址 100083北京市学院路18号

[72]发明人 张瑞驰 施文元 赵占杰

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 曹诗健

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种高氮原料油的催化裂化工艺

[57]摘要

一种高氮原料油的催化裂化工艺, 系将两种原料油不经混合分别注入同一个反应器的不同部位, 即将优质原料油从反应器底部注入, 与新鲜的再生催化剂接触; 高氮原料油从反应器中间某一部位注入, 与裂化优质原料油后的带炭催化剂接触, 从而减轻高氮原料油中氮化物对催化剂的毒害。本发明的工艺可提高总转化率及目的产品的收率, 而且改善了产品性质。

1、一种高氮原料油的催化裂化工艺，其特征在于优质原料油从反应器底部注入，在合适的条件下与新鲜的再生催化剂接触，高氮原料油从反应器中间某一部位注入，与裂化优质原料油后的沿反应器上升的带炭的催化剂接触，然后再经分离、分馏、汽提、再生，具体操作步骤如下：

(1) 优质原料油从提升管反应器底部注入，和来自再生器的高温再生催化剂接触，裂化反应生成的油气和沉积焦炭的催化剂混合物沿提升管反应器向上移动，

(2) 高氮原料油从距提升管反应器底部的 $1/4 - 3/4$ 的位置注入，与步骤(1)向上移动的油气和带炭催化剂的混合物接触，

(3) 从步骤(2)生成的总的油气和带炭催化剂的混合物，进入分离器，有效地分离催化剂和油气组分，

(4) 从步骤(3)分离出的油气进入分馏塔，分馏出低分子量组分和没有反应的原料油，其中重油和/或澄清油可以循环进入步骤(1)或步骤(2)回炼，

(5) 从步骤(3)分离出来的带炭催化剂进入汽提器，用包括水蒸汽的汽提气除去夹带和吸附在带炭催化剂上的烃类，

(6) 从步骤(5)汽提后的失活催化剂进入再生器，进行烧焦再生，再生后的催化剂循环到步骤(1)与优质原料油接触。

2、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于步骤（1）的操作条件：温度为450-600℃，最好是460-550℃，剂油比4-30，最好5-15，油气与催化剂接触时间0.2-15秒，最好0.5-5秒，压力0.1-0.5MPa，

3、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于步骤（2）的操作条件：温度450-600℃，最好460-550℃，剂油比2-20，油气与催化剂接触时间0.1-15秒，最好0.5-5秒，压力0.1-0.5MPa，

4、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于优质原料油包括各种直馏馏分油、加氢处理油、加氢裂化及缓和加氢裂化的尾油，最好是直馏蜡油及加氢处理油，其加入量占总进料量的20-95重%，

5、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于高氮原料油包括焦化蜡油、脱沥青油、抽提油、渣油、原油、页岩油、油沙及催化裂化的重油、澄清油或油浆，其加入量占总进料量的5-80重%，

6、按照权利要求1所述的工艺，其特征在于反应器包括各类催化裂化反应器，最好是提升管反应器或提升管加床层反应器。

一种高氮原料油的催化裂化工艺

本发明属于烃加工过程，更具体地说，是涉及一种用于高含氮烃类原料油的催化裂化过程。

催化裂化是炼油工业重要的一种重油轻质化过程，即在催化剂和较高温度作用下，把高沸点烃类转化成价值更高的低沸点烃类如汽油的过程。催化裂化包括裂化反应、分离、汽提和再生等过程，具体步骤：烃类原料与适量的催化剂接触并混合；然后通过反应器，在 $400-600^{\circ}\text{C}$ 的温度下发生裂化反应，使原料油生成低沸点的烃类；油气和催化剂的混合物进入分离器使油气与结焦的待生催化剂分离；油气进入分馏塔，进行产品分离；待生催化剂通过汽提器和蒸汽接触，除去夹带的烃类；失活的催化剂从汽提器出来后输送到再生器中，用含氧气体如空气在 $600-800^{\circ}\text{C}$ 的高温下烧焦，使催化剂恢复活性。复活的催化剂返回反应器。

常规的催化裂化原料油是沸点在 $325-600^{\circ}\text{C}$ 之间的馏分油，通常是直馏蜡油。随着原油变重，炼油工业一次加工过程的轻质油收率下降，催化裂化装置的原料油不足，为此要在催化裂化装置中掺炼渣油、焦化蜡油及脱沥青油等，进行深度加工。这些原料油和一般直馏蜡油相比，残炭值大，重金属、硫、氮含量高。当它们掺到直馏蜡油进行催化裂化时带来了许多问题，如掺炼焦化蜡油等二次加工生成油时，原料油中的污染物特别是碱性氮化物与催化剂接触后，强烈地吸附在催化剂的表面上，与酸性中心作用或反

应，导致催化剂的活性降低，降低原料油的转化率及目的产品（如汽油）的产率，而干气及焦炭产率则有不同程度的增大。许多人试图用各种方法加工高含氮的原料油，包括加氢处理，酸处理，向催化裂化原料油中注酸，调整操作参数如提高反应温度、增加剂油比，调和原料油至最低限度的总氮含量，研究抗氮催化剂及添加剂。上述这些方法都存在一定缺点，例如，酸处理或加氢处理对提高高含氮原料油的裂化性能有很大的作用，但是装置投资及加工操作费用较高；向原料油中注酸往往引起设备腐蚀及环境污染；提高反应温度，增加剂油比，会使干气及焦炭产率增加，目的产品选择性下降。

除上述常用的方法外，还有一些处理高氮原料油的催化裂化工艺。例如EP 1 4 2 9 0 0提出双提升管催化裂化工艺，高含氮的劣质原料油连续流经具有共用的催化剂汽提塔和再生器的双提升管反应器系统，与再生后的新鲜催化剂接触，新鲜催化剂从再生器并列地流至每个提升管反应器。该专利主要是用第一个提升管反应器处理高氮原料油，用第二个提升管反应器转化第一提升管反应器处理后的油，生成低沸点组分。在US 4 0 9 0 9 4 8专利中，将高含氮的原料油首先和来自汽提器的部分待生催化剂接触，使原料油中的残炭、碱性氮、金属等污染物沉积在待生催化剂表面，没完全反应的烃类和待生催化剂混合物再与从再生器来的新鲜再生催化剂接触。从而减轻新鲜催化剂的失活。这些专利都需要两个滑阀控制催化剂的流量，而且是单一的原料油。

本发明的目的是克服现有技术的缺点，提出一种改进的催化裂化工艺，即将两种原料油即高氮的劣质原料油和优质的原料油不经混合，分别进入同一个催化裂化反应器的不同部位，其中高含氮的原料油在一定的条件下与带炭的催化剂接触，经过吸附及转化，以脱除对裂化催化剂有毒害的污染物如碱性氮。

本发明的目的是通过下述方案实现的：将高氮的劣质原料油和优质的原料油分别进入同一个提升管反应器的不同部位，即优质原料油进入提升管的底部和来自再生器的新鲜再生催化剂接触，发生裂化反应，裂化产物和结焦的催化剂的混合物沿提升管向上移动，与从反应器中间某一部位注入的高氮原料油接触，进行吸附与反应转化，以脱除含氮油中大部分催化剂毒物。

本发明的具体操作步骤如下：

(1) 优质原料油从提升管反应器底部注入，和来自再生器的新鲜再生的高温催化剂接触，裂化反应生成的油气和沉积焦炭的催化剂混合物沿提升管反应器向上移动。

(2) 高氮原料油从距提升管反应器底部的 $1/4 - 3/4$ 的位置注入，与步骤(1)向上移动的油气和带炭催化剂的混合物接触，以脱除高氮原料油中大部分催化剂毒物，同时一部分高氮原料油发生裂化反应生成低分子量产物。

(3) 从步骤(2)生成的总的油气和带炭催化剂的混合物，进入常规的分离器，有效地分离催化剂和油气组分。

(4) 从步骤(3)分离出的油气进入主分馏塔，分馏出低分子

量组分和没有反应的原料油，包括裂化气、汽油、柴油、重油和澄清油等。重油和 / 或澄清油可以循环进入步骤（1）或步骤（2）回炼。

（5）从步骤（3）分离出来的带炭催化剂进入常规汽提器，用汽提气如水蒸汽除去被其夹带及吸附的烃类。

（6）从步骤（5）汽提后的失活催化剂进入再生器，按常规方法进行烧焦再生。再生后的催化剂循环到步骤（1），与优质原料油接触。

上述步骤（1）的温度为450-600℃，最好是460-550℃。反应区出口温度要高于上段反应区高氮原料油的50%馏出点温度，最好是90%的馏出点温度；剂油比4-30，最好5-15；与催化剂接触时间0.2-15秒，最好0.5-5秒；压力0.1-0.5MPa，以保证优质原料油的转化率大于60重%，最好大于75重%，使优质原料油最大程度地转化成目的产品。优质原料油占总进料的20-95重%。

步骤（2）的操作条件：温度450-600℃，最好460-550℃；剂油比2-20；与催化剂接触时间0.1-15秒，最好0.5-5秒；压力0.1-0.5MPa。高氮原料油占总进料量的5-80重%，最好是5-50重%，进料位置选在底段反应区的裂化反应达到或接近最大目的产品产率时的位置，一般距提升管反应器底部的1/4-3/4位置。在上述条件下保证高氮原料油的转化率在5-70重%，最好5-25重%之间。

步骤(3)至步骤(6)的操作条件与常规的催化裂化相同。

所述的优质原料油包括优质的新鲜原料油及回炼油，其中，新鲜的优质原料油中氢含量高于11重%，氮含量小于2500ppm(重)，或碱性氮含量小于1000ppm(重)，包括各种直馏馏分油、加氢处理油、加氢裂化及缓和加氢裂化尾油等，以直馏蜡油及加氢处理油最好；所述的回炼油包括催化裂化主分馏塔分馏出的柴油及重油(其中含有大量高氮原料油的精制油)。

所述的高氮原料油，氮含量大于2000ppm(重)，或碱性氮含量大于1000ppm(重)，包括渣油、焦化蜡油、脱沥青油、抽提油、劣质回炼油(如重油、澄清油或油浆)、甚至原油；亦包括页岩油、油沙等。

所述的催化剂包括通常用于催化裂化的催化剂，如硅铝催化剂、硅镁催化剂、酸处理的白土及X型、Y型、ZSM-5、M型、层柱等分子筛裂化催化剂，最好是分子筛裂化催化剂，这是因为分子筛裂化催化剂的活性高，生焦少，汽油产率高、转化率高，而且对氮化物及焦炭的沉积很敏感。

所述的反应器可以是各种型式的催化裂化反应器，最好是提升管反应器或提升管加床层反应器。

本发明与已有技术相比具有如下优点：

本发明通过新鲜再生催化剂首先和优质原料油接触反应，然后再与高氮原料油接触，以使新鲜再生催化剂在没有或很少被污染物毒害的情况下催化裂化优质原料油，从而提高了优质原料油的转化

率。裂化优质原料油后的带炭催化剂尚有足够的活性与高氮原料油作用，以脱除高氮原料油中的污染物如碱性氮。脱除毒物后的高氮原料油变成精制油进行回炼，从而提高催化裂化总的目的产品如汽油的收率，改善产品选择性。本发明的高氮原料油还起到急冷剂的作用，减少了热裂化及氢转移反应，提高了汽油辛烷值及诱导期。常规的催化裂化装置稍加改造即可按本发明的条件操作。

下面通过实例进一步描述本发明的特点。实例中使用的原料油性质列于表1。

实施例1 - 5

实例1 - 5说明单程操作情况。它们均在小型提升管催化裂化装置上进行试验，使用REHY分子筛裂化催化剂（以下实例同）。实例1 - 4按本发明操作过程进行，所用的原料油：新鲜优质原料油为胜利直馏蜡油（F1），高氮原料油为胜利焦化蜡油（F2），焦化蜡油注入位置在距反应器底部1/2处，其操作条件及结果见表2。实例5为对比例，是按常规催化裂化过程操作，所用的原料油为胜利直馏蜡油掺25重%的胜利焦化蜡油，其操作条件及结果见表2。从表2可以看出，本发明操作结果好于常规催化裂化的操作结果，例如，本发明实例1与常规催化裂化实例5相比，在相同的反应条件下，转化率提高了6.0个百分点，液化气及汽油产率分别提高2.4及3.8个百分点，而焦炭产率下降了0.2个百分点。实例1 - 4还说明了本发明的操作具有灵活性，即反

应条件（如反应温度、剂油比、高氮原料油掺入量等）可在较大的范围内变动。

实施例 6 - 8

本实例说明回炼操作时的情况。实例 6 - 7 按本发明的过程操作，所用的原料油：新鲜的优质原料油为辽河直馏蜡油（F 3），高氮原料油为辽河焦化蜡油（F 4），回炼油为催化裂化重油，其操作结果见表 3，其中，实例 6 的焦化蜡油注入位置在距反应器底部 1 / 2 处，实例 7 的焦化蜡油注入位置在距反应器底部 2 / 3 处。实例 8 为对比例，是按常规催化裂化过程操作，所用原料油为辽河直馏蜡油掺炼 25 重% 辽河焦化蜡油，催化裂化重油回炼，其操作条件及结果见表 3。由表 3 结果看出，回炼操作时，本发明的产品选择性优于常规催化裂化，如实例 6 与实例 8 相比，回炼比由 0.40 下降到 0.31，转化率提高了 0.9 个百分点，干气下降了 0.1 个百分点，液化气及汽油都提高了 0.8 个百分点，柴油下降了 0.9 个百分点，焦炭下降了 0.6 个百分点。实例 7 与实例 8 相比，虽然回炼比增大了，总转化率有所降低，但由于回炼油中含有大量高氮原料油经带炭催化剂处理后的精制油，实际降低的主要是干气及焦炭，而目的产品如汽油及柴油产率并没有降低，反而增加了 1.1 及 0.4 个百分点。汽油性质得到了提高，诱导期增加，硫、氮及碱性氮含量有所下降，汽油辛烷值提高了。

表1 原料油性质

原料油编号		F 1	F 2	F 3	F 4
原料油名称		胜利 直馏蜡油	胜利 焦化蜡油	辽河 直馏蜡油	辽河 焦化蜡油
密度, g/cm (20℃)		0.8655	0.9137	0.9249	0.9057
粘度, mm/s (100℃)		4.37	4.32	52.91 (80℃)	94 (80℃)
凝固点, °C		42	28	30	32
苯胺点, °C		92.1	76.7	79.9	78.0
残炭, m%		0.06	0.2	0.2	0.2
碱性氮, ppm		241	2140	860	2400
元素 含量 m%	C	86.12	86.38	87.07	86.70
	H	13.61	11.92	12.55	12.16
	S	0.36	0.76	0.20	0.31
	N	0.06	0.68	0.22	0.49
馏 程 °C	初馏点	217	295	249	252
	10%	294	368	326	340
	30%	357	386	385	365
	50%	390	402	416	390
	70%	425	424	432	416
	90%	460	466	477	458
	95%	475	500	494	482
	干点	479	--	508	491

表2 F1 掺炼F2的操作条件及裂化产品分布

项目	实例1	实例2	实例3	实例4	实例5
底段反应器					
原料油	F1	F1	F1	F1	F1掺25%F2 混和油
原料油占总进料量, m%	75	35	75	90	100
反应温度, °C	520	551	485	563	510
剂油比	5.3	16.6	6.6	7.1	4.0
油剂接触时间, s	1	0.5	1.5	2.7	1
压力, MPa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
上段反应器					
原料油	F2	F2	F2	F2	--
原料油占总进料量, m%	25	65	25	10	--
反应温度, °C	500	527	471	551	500
剂油比	4.0	5.0	5.2	6.3	4.0
油剂接触时间, s	2	3.3	1.6	2.2	2
压力, MPa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
再生温度, °C	640	644	641	647	640
转化率, m%	59.8	63.5	54.	79.4	53.8
干气产率, m%	1.3	1.9	1.1	2.3	1.3
液化气产率, m%	10.9	11.3	9.4	19.7	8.5
汽油产率, m%	45.3	47.2	42.3	53.8	41.5
柴油产率, m%	17.9	18.6	21.6	15.2	19.6
重油产率, m%	22.3	17.9	23.6	5.4	26.5
焦炭产率, m%	2.3	3.1	2.0	3.6	2.5

表3 F3掺炼F4的操作条件及裂化产品分布

试验编号	实例6	实例7	实例8
底段反应器	F3及回炼油	F3及回炼油	F3, F4及回炼油
原料油	75	75	100
原料油占总进料量, m%	521	521	531
反应温度, °C	6.6	6.6	5.0
剂油比	1	2	1
油剂接触时间, s	0.1	0.1	0.1
压力, MPa	0.31	0.50	0.40
回炼比			
上段反应器	F4	F4	--
原料油	25	25	--
原料油占总进料量, m%	500	500	500
反应温度, °C	5.0	5.0	5.0
剂油比	2	1	2
油剂接触时间, s	0.1	0.1	0.1
压力, MPa	642	643	642
再生温度, °C			
转化率, m%	75.8	75.5	74.9
干气产率, m%	2.1	1.9	2.2
液化气产率, m%	10.6	9.3	9.8
汽油产率, m%	55.9	56.3	55.2
柴油产率, m%	24.2	25.5	25.1
焦炭产率, m%	7.1	7.0	7.7
汽油性质			
MON	80.1	80.1	79.5
RON	92.0	91.7	91.5
密度, g/cm	0.7446	0.7477	0.7488
诱导期, min	2130	2320	1450
硫含量, ppm	226	230	240
氮含量, ppm	77	80	92